

Reference 3

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-349320

(43)Date of publication of application : 15.12.2000

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

C25D 11/04

C25D 11/18

H05K 1/03

H05K 1/05

(21)Application number : 11-161598

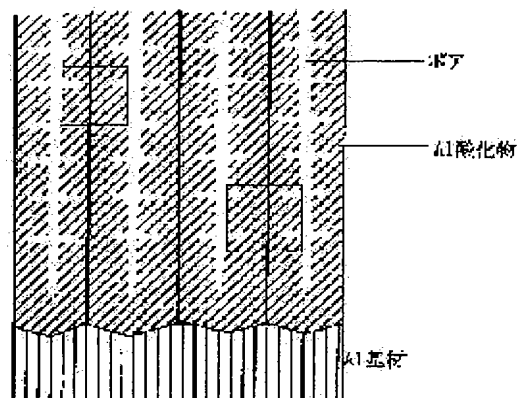
(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 08.06.1999

(72)Inventor : HASHIMOTO IKUO
HISAMOTO ATSUSHI
MASUI TAKUYA
SUZUKI KOHEI
KAMIKUBO FUMIO**(54) INSULATING MATERIAL MADE OF ALUMINUM ALLOY EXCELLENT IN WITHSTAND VOLTAGE CHARACTERISTIC AND ITS MANUFACTURE****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide insulating material excellent in withstand voltage characteristic which is more lightweight and thermally conductive than a glass substrate, hard to break, flexible and suitable for a solar battery substrate and a printed wiring board.

SOLUTION: In insulating material made of Al alloy in which an anodic oxidized film having pores is formed on an Al base material surface, the thickness of the anodic oxidized film is made at least 0.5 μm , and a plurality of holes which are stretched in the direction almost rectangular to the axis center of the pores are formed on the anodic film. The insulating material made of Al alloy in which the pores and/or the holes are filled with compound having Si-O bonds exhibits more excellent withstand voltage characteristic and is desirable. When the material is manufactured, solution containing compound having Si-O bonds is spread on insulating material having holes, and baking may be performed at 100° C.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-349320
(P2000-349320A)

(43) 公開日 平成12年12月15日 (2000. 12. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	M 5 E 3 1 5
C 2 5 D 11/04	3 0 2	C 2 5 D 11/04	3 0 2 5 F 0 5 1
	11/18		3 0 8
H 0 5 K 1/03	6 1 0	H 0 5 K 1/03	6 1 0 D
	1/05		1/05 A
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-161598

(22) 出願日 平成11年6月8日 (1999. 6. 8)

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 橋本 郁郎

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 久本 淳

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(74) 代理人 100067828

弁理士 小谷 悦司 (外1名)

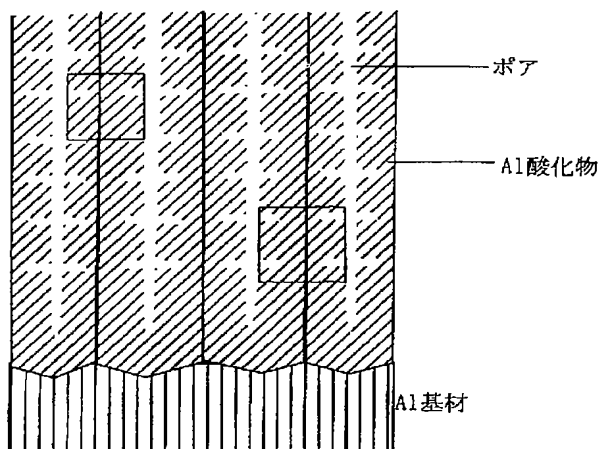
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐電圧特性に優れたAl合金製絶縁材料およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ガラス基板よりも軽量・高熱伝導性で割れにくく可撓性を有する絶縁材料であって、太陽電池基板やプリント配線基板等に好適な耐電圧特性に優れた絶縁材料を提供する。

【解決手段】 Al基材表面にポアを有する陽極酸化皮膜が形成されたAl合金製絶縁材料において、上記陽極酸化皮膜の厚さを0.5 μm以上にすると共に、前記陽極酸化皮膜中に上記ポアの軸心と略直角方向に延設された複数の空孔を形成する。前記ポア及び／又は空孔の内部にSi-O結合を有する化合物が充填されてなるAl合金製絶縁材料は、より優れた耐電圧特性を発揮するので好ましく、該Al合金製絶縁材料を製造するにあたっては、前記空孔を有する絶縁材料に、Si-O結合を有する化合物を含む溶液を塗布した後、100℃以上で焼成すればよい。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Al 基材表面にポアを有する陽極酸化皮膜が形成された Al 合金製絶縁材料であって、上記陽極酸化皮膜の厚さが $0.5 \mu\text{m}$ 以上であると共に、前記陽極酸化皮膜中に上記ポアの軸心と略直角方向に延設された複数の空孔を有することを特徴とする耐電圧特性に優れた Al 合金製絶縁材料。

【請求項 2】 前記陽極酸化皮膜の成長方向断面を透過型電子顕微鏡により観察し、隣接するポア間を結ぶ線を一边とする正方形を複数選んだときに、その 20% 以上 10

の正方形領域に前記空孔が存在する請求項 1 記載の Al 合金製絶縁材料。

【請求項 3】 前記陽極酸化皮膜の成長方向断面を透過型電子顕微鏡により観察し、隣接するポア間を結ぶ線を一边とする正方形を複数選んだときに、前記空孔の占める面積率が 1～50% である請求項 1 または 2 に記載の Al 合金製絶縁材料。

【請求項 4】 前記ポア及び／又は空孔の内部に Si-O 結合を有する化合物が充填されてなる請求項 1～3 のいずれかに記載の Al 合金製絶縁材料。

【請求項 5】 請求項 1～3 のいずれかに記載の絶縁材料に、Si-O 結合を有する化合物を含む溶液を塗布した後、 100°C 以上で焼成することを特徴とする請求項 4 の Al 合金製絶縁材料の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1～4 のいずれかに記載の絶縁材料を用いてなることを特徴とする薄膜太陽電池基板。

【請求項 7】 請求項 1～4 のいずれかに記載の絶縁材料を用いてなることを特徴とするプリント配線基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、薄膜太陽電池基板やプリント配線基板として好適な耐電圧特性に優れた Al 合金製絶縁材料及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】薄膜太陽電池用基板としてはガラス基板が主に使用されている。但し、ガラス基板は割れやすくなり取り扱いに十分な注意が必要であると共に、フレキシブル性に欠けることから適用範囲が限定されていた。最近では住宅等の建造物用の電力供給源として太陽電池が注目を集めており、十分な供給電力を確保する上で太陽電池の大型化が不可欠であり、太陽電池の面積化を図る上で基板の軽量化が望まれている。しかしながら、軽量化を目的として、ガラス基板を薄くすると一層割れやすくなってしまいうことから、割れにくくフレキシブルであり、しかもガラス基板よりも軽量化を図ることのできる基板材料の開発が要望されている。

【0003】金属材料は薄くしても割れにくいですが、導電体であるためガラスに替わる絶縁基板材料としてはほとんど検討されていなかった。尚、Al 合金表面に陽極

化処理を施した材料が、一般の建材等に用いられており、陽極酸化皮膜自体の性質として耐食性・絶縁性に優れていることは知られている。但し、薄膜太陽電池の成膜工程では高温となるため通常の陽極酸化皮膜では割れが発生してしまい、製造中に絶縁性が損なわれる。即ち、陽極酸化皮膜が熱履歴を受けると皮膜に割れが発生することが多く、特に絶縁性を高くするために皮膜を厚くすると割れが発生しやすくなり、かえって耐食性や絶縁性が損なわれてしまうことから適用できなかった。

【0004】尚、特開平 5-191001 号公報には、電子機器の高集積化に対応して樹脂基板よりも伝熱性を高くする目的で陽極酸化処理を施したプリント配線用金属板等が提案されているが、絶縁性は配線と基板の間の樹脂層によるものであり、陽極酸化層自体は 5000 \AA 以下と薄く絶縁性は小さい。この陽極酸化層に、ガラス基板を用い太陽電池を製造する工程と同様にして直接金属配線を成膜しても、陽極酸化層が薄いため太陽電池の製造時に必要な絶縁性が得られない。

【0005】また、電解コンデンサの誘電体にはバリア型と呼ばれる $0.4 \mu\text{m}$ 程度の薄い陽極酸化皮膜が使用されており、 100 V 以上の耐電圧が得られている。但し、基材が特殊な高純度アルミに限定される上、表面の微細な傷等の影響も大きく、太陽電池等の大面積基板に適用するのは強度や製造方法の面で制約が大きく極めて困難である。さらに、この方法で得られる耐電圧は約 700 V が上限とされており、より高い耐電圧が必要とされる場合には適用できない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に着目してなされたものであって、ガラス基板よりも軽量・高熱伝導性で割れにくく可撓性を有する絶縁材料であって、太陽電池基板やプリント配線基板等に好適な耐電圧特性に優れた絶縁材料を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決した本発明に係る Al 合金製絶縁材料とは、Al 基材表面にポアを有する陽極酸化皮膜が形成された Al 合金製絶縁材料であって、上記陽極酸化皮膜の厚さが $0.5 \mu\text{m}$ 以上であるとと共に、前記陽極酸化皮膜中に上記ポアの軸心と略直角方向に延設された複数の空孔を有することを要旨とするものである。

【0008】前記陽極酸化皮膜の成長方向断面を透過型電子顕微鏡により観察し、隣接するポア間を結ぶ線を一边とする正方形を複数選んだときに、その 20% 以上の正方形領域に前記空孔が存在することが望ましく、また前記空孔の占める面積率が 1～50% であることが好ましい。

【0009】更に、前記ポア及び／又は空孔の内部に Si-O 結合を有する化合物が充填されてなる Al 合金製絶縁材料は、より優れた耐電圧特性を発揮するので好ま

しく、該 Al 合金製絶縁材料を製造するにあたっては、前記空孔を有する絶縁材料に、Si-O 結合を有する化合物を含む溶液を塗布した後、100℃以上で焼成すればよい。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明者らは陽極酸化処理により金属基板上に絶縁層（陽極酸化皮膜）を形成し、その陽極酸化皮膜のポアを非導電性物質で封鎖した電子材料用基板を開発し、先に出願を済ませた（特願平10-137139）。その後、更に研究を進めた結果、より高い耐電圧を大面積で実現できる絶縁層構造を見出し、本発明に想到した。図1にその断面構造の模式図と、図2に透過電子顕微鏡（TEM）による観察例を示す。

【0011】太陽電池用基板ではその光電素子の成膜工程で200℃以上の温度になることがあるが、一般に硬質アルマイトと呼ばれる通常の陽極酸化を適用すると加熱時に割れが起きやすく、局所的には絶縁性を確保できても大面積となると割れ部からの導通が避けられず安定した絶縁性を得られなかった。この加熱時に割れの起きやすい陽極酸化の断面構造は図3のようになっている。これに対し、図1に示すように陽極酸化物層中の成長方向に伸びたポアと略直角方向に交差する空孔を有する構造とすることで導通の原因となる加熱時の割れが抑制される。その結果、大面積の板材として用いられたとしても全面に亘って十分な絶縁性が確保できるようになる。

【0012】陽極酸化皮膜中に前記空孔が多く分散している程、割れ抑制効果は大きく、優れた可撓性が得られる。前記陽極酸化皮膜の成長方向断面を透過型電子顕微鏡により観察し、隣接するポア間を結ぶ線を一辺とする正方形（図1参照）を複数選んだときに、その20%以上の正方形領域に前記空孔が存在することが、優れた絶縁性を得る上で望ましく、太陽電池基板として後述のSi酸化物塗布との組み合わせで適用するにはこの含空孔領域率が70%以上である構造がより好ましい。

【0013】また、割れ抑制効果を得るには、前記断面の透過型電子顕微鏡観察視野で前記空孔の面積率が1%以上であることが好ましく、5%以上であればより望ましい。一方、空孔部分が大きすぎると空孔そのものが導通部となり絶縁性がかえって低下するので、空孔面積率の上限は50%とすることが望ましく、20%以下であればより望ましい。

【0014】安定した絶縁性を確保するために絶縁層厚さは0.5μm以上が好ましい。必要とされる耐電圧は個々の部品の使用条件によって異なり、高い耐電圧を必要とする部品には厚い絶縁層が適用され、例えば耐電圧2kVが要求される場合の絶縁層厚さは50~70μmが適当である。絶縁層の厚さの上限は耐電圧・耐食性の面からは特に限定されないが、一般に陽極酸化層等の絶縁性の無機化合物は厚くなると割れやすくなり金属基板の特徴であるフレキシブル性が発揮できなくなるので、

絶縁層の厚さは100μm以下が好ましい。

【0015】基材合金は1000系、3000系、5000系、6000系等のAl合金が適用でき、陽極酸化処理浴としてはシュウ酸浴又は硫酸浴等が適用できるが、合金と処理条件によって陽極酸化皮膜の内部構造が異なり、その結果として、種々の耐電圧が得られる。例えば、耐電圧2kVが要求される太陽電池基板には、Mnを含有する3000系合金を用いるか、或いはMgおよびSiを含有する6000系合金等のAl合金を用いて、2~4%のシュウ酸を含む処理液で30~90Vの陽極酸化処理を行うことにより厚さ45~70μmの絶縁層を形成したものを採用することが推奨される。尚、要求される耐電圧が1kV程度の場合には、同様の処理方法によりで絶縁層厚さを10~30μmとしたものを用いてもよい。更に、3000系や6000系以外のAl合金やシュウ酸以外の処理液を用いても、交流重畳や電流反転等電解条件との組み合わせによっては図1のような内部構造を有する陽極酸化皮膜を得ることが可能である。

【0016】さらに陽極酸化処理後にポア及び/又は空孔にSi酸化物を充填した構造にすることによって、より高い耐電圧を実現可能である。Si酸化物による充填はSi-O結合を有する化合物を含む溶液を塗布した後焼成する方法で可能である。図3に示す従来の陽極酸化皮膜構造では焼成時に割れを生じやすく焼成により絶縁性がかえって低下することがあるが、図1に示す本発明に係る陽極酸化構造では、絶縁性が向上する。

【0017】Si-O結合を有する化合物は、モノマー、オリゴマー、ポリマーのいずれの状態であってもよく、側鎖にメチル基やフェニル基等の官能基を有するオルガノポリシロキサンやオルガノシルセスキオキサン（例えば、フェニルシルセスキオキサン等）、シラノール等を用いれば良く、これらの化合物を溶媒に溶かし、陽極酸化皮膜に塗布するか、或いは含浸させた後、焼成してSi酸化物とすればよい。このSi酸化物の充填には、電子工業の分野でSOG（Spin on Glass）や塗布ガラスと呼ばれている技術を用いることができる。また、上記Si-O結合を有する化合物を溶かす溶媒としては、トルエン、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、メチルイソブチルケトン（MIBK）、アセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等の有機溶媒を用いれば良い。焼成温度条件はSi-O結合を有する化合物の種類等に応じて適宜選択すれば良く、例えば側鎖にメチル基とフェニル基を2:1のモル比で有するポリオルガノシロキサンの場合、150~350℃で焼成すれば良く、また側鎖がメチル基だけのポリオルガノシロキサンの場合には、150℃以下で焼成することも可能である。

【0018】尚、ポア及び/又は空孔に充填する物質は、Si-O結合を有する化合物以外であっても非導電性の物質であれば採用することができ、例えば、Al、

Zr, Ti, Li, Mg, Sn, Zn, Y, Ba, Ta, Nb, K, Pb の 1 種以上を含む酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、窒化物を、封孔用物質として用いてもよい。

【0019】以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、下記実施例は本発明を限定する性質のものではなく、前・後記の主旨に基づいて設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲内に含まれるものである。

【0020】

【実施例】基材として、表 1 に示す Al 合金を用い、表 1 に併記する陽極酸化処理条件で種々の厚さの陽極酸化皮膜（絶縁層）を形成した。これらの陽極酸化皮膜は、透過型電子顕微鏡により、陽極酸化皮膜の成長方向断面を観察し、隣接するポア間の距離を一边とする正方形を任意に 100 領域選択し、その正方形内にポアから略直交方向に伸びた空孔が存在する領域の数を数え、その比*

*率を求めた。また各領域においてポアを除く部分に空孔の占める面積比率を求め、平均値を算出した。

【0021】試験用基板は陽極酸化処理後、ポリメチルシルセスキオキサンをメチルイソブチルケトンで溶解・分散させた溶液を塗布し 80℃で溶媒を揮発させた後、大気中において 140℃で 5 分間加熱し、さらに N₂ 雰囲気中 300℃で 30 分間加熱する焼成を行い、Si 酸化物を陽極酸化層中のポアおよび空孔に充填した（但し、No. 5 は陽極酸化処理のみで Si 酸化物を充填していない本発明例である）。これら基板上に 5 cm×4 cm の Al 電極を形成し、電圧を 0～3 kV まで上昇させて漏れ電流が 10⁻⁶ A/mm² を超えた電圧によって耐電圧を評価した。

【0022】結果は、表 1 に示す。

【0023】

【表 1】

No	Al 合金 基材種類	陽極酸化処理条件		絶縁層厚さ	含空孔領域率	空孔面積率	Si 酸化物含有量	耐電圧
		電解液	電圧(V)	μm	%	%	g/mm ²	V
1	3004	シュウ酸	80	50	90	10	3 × 10 ⁻⁶	2500
2	3004	シュウ酸	80	10	90	10	1 × 10 ⁻⁶	1200
3	6061	シュウ酸	80	10	70	6	1 × 10 ⁻⁶	1000
4	3004	シュウ酸	80	0.6	50	5	1 × 10 ⁻⁷	150
5	3004	シュウ酸	80	10	90	10	0	150
6	1050	硫酸	40	10	50	5	1 × 10 ⁻⁶	150
7	3004	シュウ酸	80	0.2	0	0	1 × 10 ⁻⁷	<1
8	1050	硫酸	15	10	0	0	1 × 10 ⁻⁶	<1
9	1050	シュウ酸	80	10	0	0	1 × 10 ⁻⁶	<1

【0024】No. 1～6 はいずれも本発明に係る基板であり、優れた耐電圧特性が得られた。

【0025】これに対し、陽極酸化皮膜が本発明の様な内部構造となっていない No. 7～9 では、耐電圧が非常に低かった。No. 7 では、平均膜厚が薄いので皮膜自体は割れにくい、絶縁性は得られなかった。これは、測定範囲の中で基材の微小な凹凸に起因する膜厚の変動により絶縁層のほとんどない部分があったか或いは測定時にプローブの接触で絶縁層が破壊されたものと推測される。No. 8～9 については、陽極酸化層に空孔が導入されなかった（図 3 の構造）ため Si 酸化物焼成時に絶縁層の割れが生じて割れ部で導通したものと考えられる。

【0026】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されているので、ガラス基板よりも軽量・高熱伝導性で可撓性を有する耐電圧特性に優れた絶縁材料が提供できることとなった。

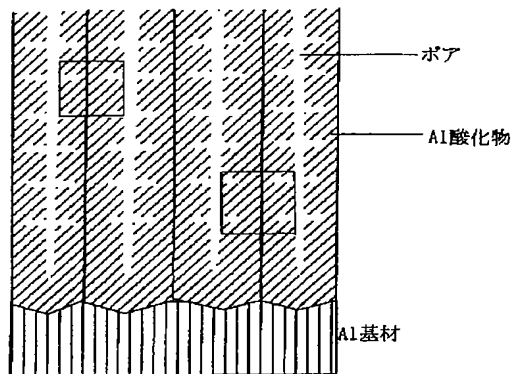
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係る陽極酸化皮膜の構造を示す模式図である。

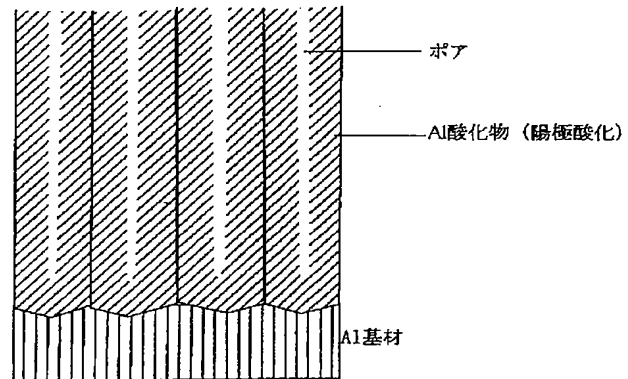
【図 2】本発明に係る陽極酸化皮膜の TEM 観察例（TEM 写真の複写）である。

【図 3】従来の陽極酸化皮膜の構造を示す模式図である。

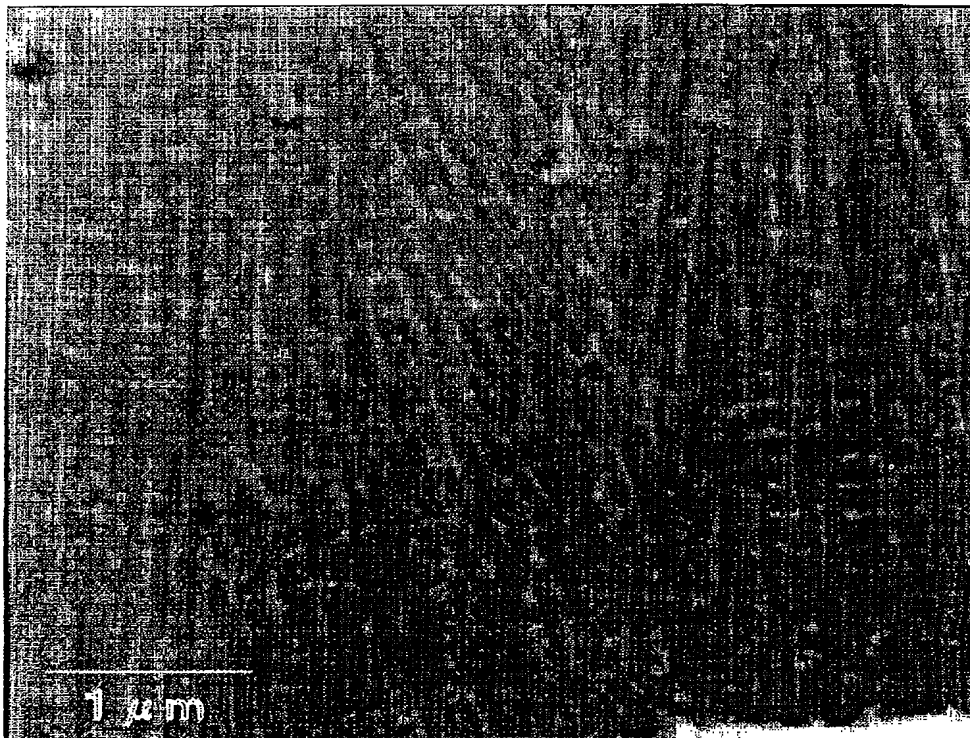
【図 1】



【図 3】



【図 2】



フロントページの続き

(72) 発明者 増井 卓也
神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 鈴木 康平
神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 上窪 文生
神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

F ターム (参考) 5E315 AA03 AA05 BB03 BB11 CC19
DD08 GG03 GG18
5F051 BA15 GA02 GA03 GA05 GA06
GA20